

| | | |
|--|----|--|
| (51) 国際特許分類6 C09K 11/59, 11/66 | AI | (11) 国際公開番号 WO97/27267 (43) 国際公開日 1997年7月31日(31.07.97) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP96/02149 (22) 国際出願日 1996年7月30日(30.07.96) (30) 優先権データ 特願平8/8630 1996年1月22日(22.01.96) JP 特願平8/54955 1996年3月12日(12.03.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 化成オプトニクス株式会社(KASEI POTONIX, LTD.)(JP/JP) 〒105 東京都港区芝公園一丁目8番12号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 長谷 勉(HASE, Takashi)(JP/JP) 〒243-04 神奈川県海老名市中野579 Kanagawa, (JP) 小寺 昇(KOTERA, Noboru)(JP/JP) 〒250 神奈川県小田原市寿町3-6-29 Kanagawa, (JP) 早川守男(HAYAKAWA, Morio)(JP/JP) 〒259-01 神奈川県中郡二宮町百合ヶ丘3-31-9 Kanagawa, (JP) 三浦典夫(MIURA, Norio)(JP/JP) 〒259-11 神奈川県伊勢原市桜台2-26-11 Kanagawa, (JP) | | 坂本 巖(SAKAMOTO, Hitoshi)(JP/JP) 〒259-12 神奈川県平塚市長持201-6 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 山本量三, 外(YAMAMOTO, Ryoza et al.) 〒101 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (54) Title: PHOTOSTIMULABLE PHOSPHOR (54) 発明の名称 蓄光性蛍光体 <div style="text-align: center;"> </div> (57) Abstract A photostimulable phosphor represented by the following chemical formula: $m(\text{Sr}_{1-a}, \text{M}^1_a)\text{O} \cdot n(\text{Mg}_{1-b}, \text{M}^2_b)\text{O} \cdot 2(\text{Si}_{1-c}, \text{Ge}_c)\text{O}_2 : \text{Eu}_x, \text{Ln}_y$ (wherein M^1 represents Ca or Ba; M^2 represents Be, Zn, or Cd; Ln represents Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi, As, P, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Cr, or Mn; and a, b, c, m, n, x and y fall, respectively, within the following range: $0 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0 \leq c \leq 0.2$, $1.5 \leq m \leq 3.5$, $0.5 \leq n \leq 1.5$, $1 \times 10^{-3} \leq x \leq 1 \times 10^{-1}$, and $1 \times 10^{-3} \leq y \leq 1 \times 10^{-1}$) and containing halogenous elements such as F, Cl, Br or I in an amount of $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$ g. atom/mol. | | |

Best Available Copy

(57) 要約

$m(\text{Sr}_{1-a}\text{M}^1_a)\text{O} \cdot n(\text{Mg}_{1-b}\text{M}^2_b)\text{O} \cdot 2(\text{Si}_{1-c}\text{Ge}_c)\text{O}_2 \cdot \text{Eu}_x\text{Ln}_y$ で表され、式中、 M^1 はCa、Ba、 M^2 はBe、Zn、Cd、LnはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、B、Al、Ga、In、Tl、Sb、Bi、As、P、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Cr、Mnを示し、式中、a、b、c、m、n、x、yは $0 \leq a \leq 0.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ 、 $0 \leq c \leq 0.2$ 、 $1.5 \leq m \leq 3.5$ 、 $0.5 \leq n \leq 1.5$ 、 $1 \times 10^{-5} \leq x \leq 1 \times 10^{-1}$ 、 $10^{-5} \leq y \leq 1 \times 10^{-1}$ の範囲にあり、かつ、F、Cl、Br、I等のハロゲン元素を $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \text{g} \cdot \text{atm}/\text{母体1モル}$ の範囲で含有する、蓄光性蛍光体である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | | | | | |
|----|-----------|----|-------------|----|----------|----|------------|
| AL | アルバニア | EE | エストニア | LR | リベリア | RU | ロシア連邦 |
| AM | アルメニア | ES | スペイン | LS | レソト | SE | スウェーデン |
| AT | オーストリア | FI | フィンランド | LT | リトアニア | SG | シンガポール |
| AU | オーストラリア | FR | フランス | LU | ルクセンブルグ | SI | スロベニア |
| AZ | アゼルバイジャン | GB | イギリス | LV | ラトヴィア | SK | スロバキア |
| BB | バルバドス | GE | グルジア | MC | モナコ | SN | セネガル |
| BE | ベルギー | GH | ガーナ | MD | モルドバ | SZ | ス威士ランド |
| BF | ブルキナファソ | GN | ギニア | MG | マダガスカル | TD | チャド |
| BG | ブルガリア | GR | ギリシャ | MK | マケドニア | TM | トルクメニスタン |
| BJ | ベナン | HU | ハンガリー | UA | ウクライナ | TJ | タジキスタン |
| BR | ブラジル | IE | アイルランド | ML | マリ | TR | トルコ |
| BS | ベラール | IS | アイスランド | MN | モンゴル | TT | トリニダード・トバゴ |
| CA | カナダ | IT | イタリア | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| CC | 中央アフリカ共和国 | JP | 日本 | MW | モザンビーク | US | 米国 |
| CG | コンゴ | KE | ケニア | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CH | スイス | KR | 韓国 | NE | ニジェール | VN | ベトナム |
| CI | コート・ジボワール | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | NL | オランダ | YU | ユーゴスラビア |
| CM | カメルーン | KZ | 大韓民国 | NZ | ニュージーランド | | |
| CN | 中国 | LI | リベリア | PT | ポルトガル | | |
| CZ | チェコ共和国 | LK | スリランカ | RO | ルーマニア | | |
| DE | ドイツ | | | | | | |
| DK | デンマーク | | | | | | |

明細書

蓄光性蛍光体

技術分野

本発明は、屋内や屋外、さらに水中などの暗所における表示や、光源として利用することができ、耐候性に優れ、長残光性を有し、紫外線及び/又は可視光線の励起によって青色から緑色発光を呈するユーロピウム主付活の珪酸塩系の蓄光性蛍光体に関する。

背景技術

蓄光性蛍光体は、蛍光体に何らかの励起を与えて発光させた後、励起を停止した後も発光を持続する蛍光体である。ところで、蓄光性蛍光体は、表示の多様化高機能化に伴い、蓄光性蛍光体の多色化、長残光化及び耐候性改良が求められている。従来の蓄光性蛍光体は、発光・残光の色の種類が限定され、かつ、耐候性が悪く、残光時間が短いものであった。

ところで、青色発光蓄光性蛍光体としては、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Bi}$ 蛍光体、黄緑色発光蓄光性蛍光体としては、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蛍光体、また、赤色発光蓄光性蛍光体としては $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$ 蛍光体が知られている。

しかし、上記 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Bi}$ 蛍光体は、母体の化学安定性が極めて悪く、また、輝度及び残光特性も十分でないため、現在ではほとんど使用されていない。また、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$ 蛍光体は、毒性物質である Cd が母体の半分ほどを占めており、輝度及び残光特性も満足できないため、現在ではほとんど使用されていない。

$\text{ZnS}:\text{Cu}$ も湿気の下で紫外線により分解し、黒化しやすく、残光特性も不満であるが、安価なこともあり、時計の文字盤や避難誘導標識等屋内用に多用されている。

発明の開示

本発明は、上記の欠点を解消し、長残光特性を有し、青色から緑色発光を有し、さらに化学的に安定で耐候性に優れた蓄光性蛍光体を提供しようとするものである。

即ち、本発明は、下記の構成からなる青色から緑色発光を呈する蓄光性蛍光体である。

- (1) Eu付珪酸塩蓄光性蛍光体において、組成式 $m(\text{Sr}_{1-a}\text{M}^1_a)\text{O} \cdot n(\text{Mg}_{1-b}\text{M}^2_b)\text{O} \cdot 2(\text{Si}_{1-c}\text{Ge}_c)\text{O}_2 : \text{Eu}_x\text{Ln}_y$ で表され、式中 M^1 はCa及びBaから選択された一種以上の元素、 M^2 はBe、Zn及びCdから選択された一種以上の元素、共付活剤LnはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、B、Al、Ga、In、Tl、Sb、Bi、As、P、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Cr及びMnから選択された一種以上の元素を示し、式中a、b、c、m、n、x及びyは下記の範囲にあり、かつ、前記蛍光体はF、Cl、Br及びIから選択された一種以上のハロゲン元素を、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g-atm/}$ 母体1モルの範囲で含有することを特徴とする蓄光性蛍光体。

$$0 \leq a \leq 0.8$$

$$0 \leq b \leq 0.2$$

$$0 \leq c \leq 0.2$$

$$1.5 \leq m \leq 3.5$$

$$0.5 \leq n \leq 1.5$$

$$1 \times 10^{-5} \leq x \leq 1 \times 10^{-1}$$

$$1 \times 10^{-5} \leq y \leq 1 \times 10^{-1}$$

- (2) 前記m値が $1.7 \leq m \leq 3.3$ なる条件を満たすことを特徴とする上記(1)に記載の蓄光性蛍光体。

- (3) 前記共付活剤LnがDy、Nd、Tm、Sn、In及びBiから選択された一種以上の元素であることを特徴とする上記(1)ないし(2)に記載の蓄光性蛍光体。

- (4) 140～450nmの範囲の紫外線及び/又は可視光による励起後加熱昇温するとき、少なくとも室温以上において熱蛍光を呈することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか1項に記載の蓄光性蛍光体。

本発明者等は、 $(\text{Sr}, \text{M}^1)\text{O} - (\text{Mg}, \text{M}^2)\text{O} - (\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_2$ 系の蛍光体母体($\text{M}^1 = \text{Ca}$ 及びBaの中の1種以上で、 $\text{M}^2 = \text{Be}$ 、Zn及びCdの中の1種以上である)を中心に検討を進

めたところ、図1に斜線で示す領域の組成域に、長残光化に適した蛍光体母体が存在することを見出した。

即ち、組成式 $m(\text{Sr}, \text{M}^1)\text{O} \cdot n(\text{Mg}, \text{M}^2)\text{O} \cdot 2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_2$ で表され、 m 、 n が、 $1.5 \leq m \leq 3.5$ で、 $0.5 \leq n \leq 1.5$ の範囲に適している。

そして、本発明では、上記の蛍光体母体に対してEuで付活すると共に、Ln(Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、B、Al、Ga、In、Tl、Sb、Bi、As、P、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Cr及びMnから選択された一種以上の元素)で共付活させ、かつ、ハロゲン元素(F、Cl、Br及びIから選択された一種以上の元素)を含有させることにより、発光センター(Eu)や含有元素の最適化に成功し、極めて長い残光特性を有し、化学的に安定で耐候性に優れた青色から緑色発光の蓄光性蛍光体を得ることに成功した。上記の共付活剤Lnの中でも、Dy、Nd、Tm、Sn、In及びBiが特に優れている。

本発明の組成式において、Srの置換量 a は $0 \leq a \leq 0.8$ 、好ましくは $0 \leq a \leq 0.4$ の範囲に適しており、0.8を越えて置換すると残光特性向上の効果が少なくなる。また、 M^2 元素の置換量 b は $0 \leq b \leq 0.2$ 、好ましくは $0 \leq b \leq 0.1$ の範囲に適しており、0.2を越えて置換すると残光特性向上の効果が少なくなる。SiをGeに置換する量 c は $0 \leq c \leq 0.2$ 、好ましくは $0 \leq c \leq 0.1$ の範囲に適しており、0.2を越えると残光特性向上の効果が少なく、輝度も低下する。

また、蛍光体の母体構成成分である $m(\text{Sr}, \text{M}^1)\text{O}$ 、 $n(\text{Mg}, \text{M}^2)\text{O}$ 及び $2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_2$ の組成比を決める前記 m, n の値は $1.5 \leq m \leq 3.5$ 及び $0.5 \leq n \leq 1.5$ 、好ましくは $1.7 \leq m \leq 3.3$ 及び $0.7 \leq n \leq 1.3$ の範囲に適しており、この範囲を外れると、目的以外の化合物ができたり、原料酸化物が残存するため、輝度が低下する。

付活剤のEuの配合量 $x(\text{g-atm})$ は、 $1 \times 10^{-5} \leq x \leq 1 \times 10^{-1}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \leq x \leq 5 \times 10^{-2}$ の範囲に適しており、 1×10^{-5} 未満では発光センターが少なくなり、目的の輝度が得られない。また、 1×10^{-1} を越えると濃度消光を起こし、輝度が低下すると共に残光特性も低下する。

共付活剤元素Lnの配合量 $y(\text{g-atm})$ は、 $1 \times 10^{-5} \leq y \leq 1 \times 10^{-1}$ 、好ましくは

$1 \times 10^{-4} \leq y \leq 5 \times 10^{-2}$ の範囲が適しており、 1×10^{-5} 未満では残光特性に効果が無く、 1×10^{-1} を越えると共付活剤元素により発光するため、青色から緑色の領域の発光を得ることができない。

本発明の蛍光体に添加するハロゲン元素は、一部融剤として結晶成長と発光センター及び共付活剤元素Lnの拡散に働き、輝度及び残光特性を向上させる。ハロゲン元素の添加量 $z(\text{g} \cdot \text{atm})$ は、洗浄処理等後の分析値としての値で $1 \times 10^{-5} \leq z \leq 1 \times 10^{-1}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \leq z \leq 1 \times 10^{-2}$ が適している。 1×10^{-1} を越えると、蛍光体が焼結して粉体への処理が困難となり、 1×10^{-5} を下回ると、瞬時発光輝度及び残光低下等の不都合が生ずる。

そして、本発明の蓄光性蛍光体は、140~450nmの範囲の紫外線及び/又は可視光による励起後に、該蛍光体を加熱し昇温するときに、室温以上において熱発光を呈する。

本発明の蓄光性蛍光体は、次のようにして合成される。

蛍光体原料は、母体構成元素 Sr, M^1 ($\text{M}^1 = \text{Ca}$ 及び Ba の中の少なくとも1種)、 Mg, M^2 ($\text{M}^2 = \text{Be}, \text{Zn}, \text{Cd}$)、 Si 及び Ge と、付活剤 Eu 及び共付活剤 Ln は各々酸化物もしくは焼成により容易に酸化物となりうる炭酸塩、硝酸塩、塩化物などの塩の形で用いる。また、ハロゲン元素はアンモニウム塩、アルカリ金属塩又は上記構成元素(母体構成元素、付活剤元素 Eu 、共付活剤元素 Ln)のハロゲン化合物の形で用いる。そして、化学量論的に上記組成式の組成範囲になるように採取し、湿式又は乾式で十分に混合する。なお、希土類原料同志は共沈で混合させてもよい。

この混合物をアルミナルツボ等の耐熱容器に充填し、水素含有中性ガスの還元雰囲気中又は炭素還元雰囲気中で800~1400°Cで1~12時間で1回以上焼成する。なお、複数焼成を行うときにも、最終焼成工程は必ず還元雰囲気中で行う。この焼成物を粉碎し、弱鉱酸洗、水洗、乾燥、篩分等を行い、本発明の蓄光性蛍光体を得る。

図2は、実施例1で合成された蓄光性蛍光体 $\text{Sr}_{1.995} \text{MgSi}_2 \text{O}_7$:

$\text{Eu}_{0.005}, \text{Dy}_{0.025}, \text{Cl}_{0.025}$ の結晶構造を確認したX線回折図である。図3は、実施例2

で合成された蓄光性蛍光体 $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03},\text{Dy}_{0.025},\text{Cl}_{0.025}$ の結晶構造を確認したX線回折図である。これら蛍光体組成のうち、Sr、Mg、Siの一部を請求項に記載の範囲で他の元素に置換してもほぼ同様の結果を示した。

図4は、実施例1の蓄光性蛍光体(曲線a)、実施例3で合成された蓄光性蛍光体 $\text{Sr}_{1.995}\text{Ca}_{0.8}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005},\text{Dy}_{0.025},\text{Br}_{0.025}$ (曲線b)、実施例5で合成された蓄光性蛍光体 $\text{Sr}_{1.995}\text{Ba}_{1.0}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005},\text{Dy}_{0.025},\text{Br}_{0.025}$ (曲線c)に対し、365nm紫外線で励起した時の発光スペクトルを示したもので、それぞれの発光ピーク波長が470nm、500nm、450nmであった。また、図5は、実施例2の蓄光性蛍光体(曲線a)、実施例4で合成された蓄光性蛍光体 $\text{Sr}_{2.07}\text{Ca}_{0.9}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03},\text{Dy}_{0.025},\text{Cl}_{0.025}$ (曲線b)、実施例6で合成された蓄光性蛍光体 $\text{Sr}_{2.375},\text{Ba}_{0.6}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.025},\text{Dy}_{0.03},\text{Br}_{0.015}$ (曲線c)に対し、365nm紫外線で励起した時の発光スペクトルを示したもので、それぞれの発光ピーク波長が460nm、471nm、450nmであった。これらの蛍光体組成の一部を請求項に記載の範囲で他の元素で置換してもほぼ同様の結果を示した。

図6は、実施例1の蓄光性蛍光体を用いて、励起スペクトルの領域を測定して示したものである。また、図7は、実施例2の蓄光性蛍光体を用いて、励起スペクトルの領域を測定して示したものである。励起スペクトルの領域の測定は、分光光度計の出力側の分光波長を460nmに固定し、試料に照射する光の励起波長を変化させた時の460nm(出力光)の強度をプロットしたもので、縦軸は460nmの相対発光強度、横軸はスキャンする励起光の波長を意味する。この蛍光体組成の一部を請求項に記載の範囲で他の元素で置換してもほぼ同様の結果を示した。

図8は、実施例1の蓄光性蛍光体(発光スペクトルピーク波長470nm)、実施例3の蓄光性蛍光体(発光スペクトルピーク波長500nm)、実施例5の蓄光性蛍光体(発光スペクトルピーク波長450nm)、比較例1の蓄光性蛍光体($\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}$ 、発光スペクトルピーク波長470nm)及び、比較例3の蓄光性蛍光体($\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、発光スペクトルピーク波長516nm)に対し、昼光色蛍光ランプを用いて300ルクスで30分間照射し、照射停止2分後の残光特性を測定した。また、図9は、実施例2の蓄光性蛍光体(発光スペクトルピーク波長460nm)、実施例4の蓄光性

蛍光体(発光スペクトルピーク波長471nm)、実施例6の蓄光性蛍光体(発光スペクトルピーク波長450nm)、比較例2の蓄光性蛍光体($\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}$ 発光スペクトルピーク波長460nm)及び、比較例3の蓄光性蛍光体($\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、発光スペクトルピーク波長516nm)に対し、昼光色蛍光ランプを用いて300ルクスで30分間照射し、照射停止2分後の残光特性を測定した。測定方法は、いずれも上記の記載のように、30Wの昼光色蛍光ランプを試料に照射し、ランプを切った後の蛍光体の残光を視感度フィルター付き輝度計で残光の輝度を測定した。

図8及び図9から明らかなように、発光スペクトルピーク波長470nmの蓄光性蛍光体である実施例1は、比較例1に対して極めて顕著な残光特性を有することが分かる。また、発光スペクトルピーク波長460nmの蓄光性蛍光体である実施例2は、比較例2に対して極めて顕著な残光特性を有することがわかる。また、実施例4及び実施例6の蓄光性蛍光体も、発光色は異なるが、市販品に相当する比較例3の $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 黄緑色発光蛍光体と対比しても優れた残光特性を有していることがわかる。更にまた、実施例3、4、5および6の各蓄光性蛍光体も、発光色は異なるが、市販品に相当する比較例3の $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 黄緑色発光蛍光体と対比しても優れた残光特性を有していることがわかる。

図10は、実施例1、3及び5の各蓄光性蛍光体に対し、前記と同様に昼光色蛍光ランプ300ルクス15秒照射し、照射停止1分後の熱発光特性(グローカーブ)を化成オプトニクス社製、TLDリーダー(KYOKKO TLD-1300改良タイプ)を用いて約8~10°C/秒の昇温速度で測定し、その結果を示したグラフであり、図11は、実施例2、4および6の蓄光性蛍光体に対し、前記と同様に昼光色蛍光ランプ300ルクス15秒照射、照射停止1分後の熱発光特性(グローカーブ)を化成オプトニクス社製、TLDリーダー(KYOKKO TLD-1300改良タイプ)で測定し、その結果を示したグラフである。図10の曲線a~c及び図11の曲線a~cから明らかなように、実施例1~6の蓄光性蛍光体は、室温以上の温度域で上記の昇温速度で昇温すると、熱蛍光を呈することが分かる。

本発明の蓄光性蛍光体は、上記のように極めて高輝度長残光性を示し、耐侯性に優れかつ化学的に安定なため、従来の ZnS 系の蓄光性蛍光体に比べても、屋内の

みならず屋外用など広い用途への利用を可能にする。例えば、種々の物品の表面に塗布したり、プラスチック、ゴム、塩化ビニール、合成樹脂又はガラス等に混合し、成型体もしくは蛍光膜として、交通安全のための各種標識(例えば、交通腕章、交通整理手袋、車の反射板、反射手旗、信号機、道路標識、非常用ロープ、履物、安全傘、盲人用杖、ステッカー、ランドセル、雨カッパ、安全カバーなど)、視認表示類(例えば、電話用ダイヤルカバー、スイッチ、階段の滑り止め、非難用誘導板、タイヤ、マネキン、消火器、鍵、ドア、蛍光ランプ、表示テープなど)、装飾品(例えば、造花、アクセサリ類、インテリアプレート類など)、各種レジャー用品(釣り用の浮き、玩具、ゴルフボール、曳網用ロープ、凧、人工樹木、ジグソーパズルなど)、時計(例えば、文字板、指針、目盛りなど)、事務用品及びOA機材類(例えば、筆記具、下敷き、定規、マーカーペン、シール、液晶バックライト、太陽電池、卓上計算機、プリンター、インキなど)、教育用品及び機材類(例えば、星座盤、惑星模型、透明画、鍵盤楽器、地図など)、建築資材類(例えば、コンクリート、ガードレール、工事用スケール、マンホール用足場金具、タイル、化粧板、測量装置、巻き尺など)に幅広く利用することができる。

特に、本発明の蓄光性蛍光体はこれを単独、または高演色性蛍光ランプ用の青ないし青緑色発光成分蛍光体として用い、これを蛍光ランプの管壁に塗布して、蛍光ランプの蛍光膜用として用いた場合、停電等により突然消灯された場合でも長時間高輝度に発光し続けるため、非常灯蛍光ランプ等用としても適用可能である。

図面の簡単な説明

図1は本発明の蓄光性蛍光体の母体をなす $(\text{Sr}, \text{M}^1)\text{O}-(\text{Mg}, \text{M}^2)\text{O}-(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_2$ 系酸化物の三元状態図を示したグラフである。

図2は実施例1で合成した蓄光性蛍光体の結晶構造を確認したX線回折図である。

図3は実施例2で合成した蓄光性蛍光体の結晶構造を確認したX線回折図である。

図4は実施例1、3および5で合成された蓄光性蛍光体に対し、365nm紫外線で励起した時の発光スペクトルをしめしたグラフである。

図5は実施例2、4および6で合成された蓄光性蛍光体に対し、365nm紫外線で励起した時の発光スペクトルをしめしたグラフである。

図6は実施例1の蓄光性蛍光体の各発光スペクトルピークにおける励起スペクトルを示したグラフである。

図7は実施例2の蓄光性蛍光体の各発光スペクトルピークにおける励起スペクトルを示したグラフである。

図8は実施例1、3、5および比較例1の青色～緑色発光蓄光性蛍光体と、比較例3の黄緑色発光蓄光性蛍光体の残光特性を比較したグラフである。

図9は実施例2、4、6および比較例2の青色～緑色発光蓄光性蛍光体と、比較例3の黄緑色発光蓄光性蛍光体の残光特性を比較したグラフである。

図10は実施例1、3および5の蓄光性蛍光体の熱発光特性(グローカーブ)を示したグラフである。

図11は実施例2、4および6の蓄光性蛍光体の熱発光特性(グローカーブ)を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下実施例により、本発明を更に詳細に説明するが、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

〔実施例1〕

| | | |
|--------------------------------|------|---|
| SrCO ₃ | 29.5 | g |
| MgO | 4.0 | g |
| SiO ₂ | 12.0 | g |
| Eu ₂ O ₃ | 0.09 | g |
| Dy ₂ O ₃ | 0.47 | g |
| NH ₄ Cl | 2.3 | g |

上記の原料を十分に混合し、アルミナルツボに詰めて電気炉を用い、窒素98%水素2%の還元雰囲気中で1150℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉碎、水洗、乾燥、篩分を行って蓄光性蛍光体を得た。

この蛍光体は、 $\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005},\text{Dy}_{0.025},\text{Cl}_{0.025}$ の組成を有し、図2のX線回折図を示し、365nm紫外線で励起したときの発光スペクトルは図4(曲線a)のとおりで、その発光ピーク波長は470nmの青色発光蓄光性を有するものであった。また、励起スペクトルは、図6のように可視域まで広がっていた。残光特性は、図8(曲線a)示すように長残光を示した。また、グローカーブは図10のとおりであった。さらに、蛍光体の発光ピーク波長、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 黄緑色発光蓄光蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローカーブのピーク温度値を表1に記載した。

〔実施例2〕

| | |
|-------------------------|--------|
| SrCO_3 | 43.8 g |
| MgO | 4.0 g |
| SiO_2 | 12.0 g |
| Eu_2O_3 | 0.53 g |
| Dy_2O_3 | 0.47 g |
| NH_4Cl | 2.3 g |

上記の原料を十分に混合し、アルミナルツボに詰めて電気炉を用い、窒素98%水素2%の還元雰囲気中で1150℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉碎、水洗、乾燥、篩分を行って蓄光性蛍光体を得た。

この蛍光体は、 $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ の組成を有し、図3のX線回折図を示し、365nm紫外線で励起したときの発光スペクトルは図5(曲線a)のとおりで、その発光ピーク波長は460nmの青色発光蓄光性を有するものであった。また、励起スペクトルは、図7のように可視域まで広がっていた。残光特性は、図9(曲線a)示すように長残光を示した。

また、グローカーブは図11のとおりであった。さらに、蛍光体の発光ピーク波長、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 黄緑色発光蓄光蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローカーブのピーク温度値を表1に記載した。

〔実施例3〕

| | | |
|--------------------------------|------|---|
| SrCO ₃ | 17.6 | g |
| CaCO ₃ | 8.0 | g |
| MgO | 4.0 | g |
| SiO ₂ | 12.0 | g |
| Eu ₂ O ₃ | 0.09 | g |
| Dy ₂ O ₃ | 0.47 | g |
| NH ₄ Br | 3.3 | g |

上記の原料を十分に混合し、アルミナルツボに詰めて電気炉を用い、炭素還元雰囲気中で1200℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉碎、水洗、乾燥、篩分を行って蓄光性蛍光体を得た。

この蛍光体は、Sr_{1.195}Ca_{0.8}MgSi₂O₇:Eu_{0.005},Dy_{0.025},Br_{0.025}の組成を有し、365nm紫外線で励起したときの発光スペクトルは図4(曲線b)のとおりで、そのピークは500nmの緑色発光蓄光性を有するものであった。また、残光特性は、図8(曲線b)示すように長残光を示した。また、グローカーブは図10(曲線b)のとおりであった。さらに、蛍光体の発光ピーク波長、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、ZnS:Cu黄緑色発光蓄光蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローピーク温度値を表1に記載した。

〔実施例4〕

| | | |
|--------------------------------|------|---|
| SrCO ₃ | 30.6 | g |
| CaCO ₃ | 9.1 | g |
| MgO | 4.0 | g |
| SiO ₂ | 12.0 | g |
| Eu ₂ O ₃ | 0.52 | g |
| Dy ₂ O ₃ | 0.47 | g |
| NH ₄ Cl | 2.6 | g |

上記の原料を十分に混合し、アルミナルツボに詰めて電気炉を用い、炭素還元雰囲気中で1200℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉碎、水洗、乾燥、篩分を行って蓄光性蛍光体を得た。

この蛍光体は、 $\text{Sr}_{2.07}\text{Ca}_{0.9}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.02}$ の組成を有し、365nm紫外線で励起したときの発光スペクトルは図5(曲線b)のとおりで、そのピークは471nmの青緑色発光蓄光性を有するものであった。また、残光特性は、図9(曲線b)示すように長残光を示した。また、グローカーブは図11(曲線b)のとおりであった。さらに、蛍光体の発光ピーク波長、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 黄緑色発光蓄光蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローピーク温度値を表1に記載した。

〔実施例5〕

| | | |
|-------------------------|------|---|
| SrCO_3 | 14.7 | g |
| BaCO_3 | 19.7 | g |
| MgO | 4.0 | g |
| SiO_2 | 12.0 | g |
| Eu_2O_3 | 0.09 | g |
| Dy_2O_3 | 0.47 | g |
| NH_4Br | 2.68 | g |

上記の原料を十分に混合し、アルミナルツボに詰めて電気炉を用い、窒素97%水素3%還元雰囲気中で1200℃で3時間焼成した。得られた焼成物を粉碎、水洗、乾燥、篩分を行って蓄光性蛍光体を得た。

この蛍光体は、 $\text{Sr}_{0.995}\text{Ba}_{1.0}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}, \text{Dy}_{0.025}, \text{Br}_{0.025}$ の組成を有し、365nm紫外線で励起したときの発光スペクトルは図4(曲線c)のとおりで、そのピークは450nmの青緑色発光蓄光性を有するものであった。また、残光特性は、図8(曲線c)示すように長残光を示した。

また、グローカーブは図10(曲線c)のとおりであった。さらに、蛍光体の発光ピーク値、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 黄緑色蓄光性

蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローカーブのピーク温度値を表1に記載した。

〔実施例6〕

| | | |
|--------------------------------|------|---|
| SrCO ₃ | 35.1 | g |
| BaCO ₃ | 11.8 | g |
| MgO | 4.0 | g |
| SiO ₂ | 12.0 | g |
| Eu ₂ O ₃ | 0.44 | g |
| Dy ₂ O ₃ | 0.56 | g |
| NH ₄ Br | 1.6 | g |

上記の原料を十分に混合し、アルミナルツボに詰めて電気炉を用い、窒素97%水素3%還元雰囲気中で1200℃で3間焼成した。得られた焼成物を粉碎、水洗、乾燥、篩分を行って蓄光性蛍光体を得た。

この蛍光体は、Sr_{2.375}Ba_{0.6}MgSi₂O₈:Eu_{0.025}Dy_{0.03}Br_{0.015}の組成を有し、365nm紫外線で励起したときの発光スペクトルは図5(曲線c)のとおりで、そのピークは450nmの青色発光蓄光性を有するものであった。また、残光特性は、図9(曲線c)示すように長残光を示した。また、グローカーブは図11(曲線c)のとおりであった。さらに、蛍光体の発光ピーク値、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、ZnS:Cu黄緑色蓄光性蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローカーブのピーク温度値を表1に記載した。

〔実施例7～22〕

実施例1と同様の方法で表1に記載の組成を有する実施例7～22の蓄光性蛍光体を得た。実施例7～22の蛍光体の発光ピーク値、残光特性(照射停止2分後と60分後の発光強度を、ZnS:Cu黄緑色発光蓄光性蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローピーク温度値を表1、及び表2に記載した。

〔実施例23～37〕

実施例2と同様の方法で表3及び表4に記載の組成を有する実施例23～37の蓄光性蛍光体を得た。実施例23～37の蛍光体の発光ピーク値、残光特性(照射停止2分後と60

分後の発光強度を、ZnS:Cu黄緑色発光蓄光蛍光体を100%にした発光強度比)及びグローピーク温度値を表3、及び表4に記載した。

〔比較例1および3〕

共付活剤元素Ln及びハロゲン元素の配合を省略した以外は、実施例1と同様にし
て比較例1の $\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}$ 蓄光性蛍光体を得た。

(比較例2)

共付活剤元素Ln及びハロゲン元素の配合を省略した以外は、実施例2と同様にし
て比較例2の $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}$ 蓄光性蛍光体を得た。

〔比較例3〕

化成オプトニクス社製のZnS:Cu黄緑色発光蓄光性蛍光体(LC-G1)を参照試料と
し、。これを比較例3の蛍光体とした。

これら比較例1~3の各蛍光体の発光ピーク波長、残光特性(照射停止2分後と60分後
の発光強度をZnS:Cu黄緑色発光蓄光性蛍光体を100%にした発光強度比)及びグ
ローカーブのピーク値を表4に記載した。

産業上の利用分野

本発明は、上記の構成を採用することにより、化学的に安定で、市販のZnS系黄
緑色発光蓄光性蛍光体と比較しても、高輝度ではるかに長い残光を示す、青色~緑
色蓄光性蛍光体を初めて提供可能とし、表示の他色化多様化に大きく寄与するも
のである。

表1

| | 化学組成式 | 発光ピーク (nm) | 残光特性 | | グローピーク (°C) |
|-----|---|---------------|------|------|----------------|
| | | | 5分後 | 60分後 | |
| 実1 | $\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 470 | 480 | 1540 | 90 |
| 実2 | $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 460 | 250 | 800 | 90 |
| 実3 | $\text{Sr}_{1.995}\text{Ca}_{0.8}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.025}\text{Br}_{0.025}$ | 500 | 180 | 250 | 70 |
| 実4 | $\text{Sr}_{2.07}\text{Ca}_{0.9}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.02}$ | 471 | 155 | 350 | 85 |
| 実5 | $\text{Sr}_{1.995}\text{Ba}_{1.0}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.025}\text{Br}_{0.025}$ | 450 | 195 | 440 | 100 |
| 実6 | $\text{Sr}_{2.376}\text{Ba}_{0.6}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.025}\text{Dy}_{0.03}\text{Br}_{0.015}$ | 450 | 150 | 200 | 80 |
| 実7 | $\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.025}$ | 470 | 60 | 180 | 85 |
| 実8 | $\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.05}$ | 470 | 870 | 2530 | 95 |
| 実9 | $\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.025}\text{Br}_{0.03}$ | 470 | 705 | 1830 | 95 |
| 実10 | $\text{Sr}_{1.97}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{F}_{0.01}$ | 470 | 195 | 280 | 80 |

表2

| | 化学組成式 | 発光ピーク (nm) | 残光特性 | | グローピーク (°C) |
|-----|--|---------------|------|------|----------------|
| | | | 5分後 | 60分後 | |
| 実11 | $\text{Sr}_{1.97}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 470 | 450 | 990 | 90 |
| 実12 | $\text{Sr}_{1.97}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.02}\text{Cl}_{0.025}$ | 470 | 330 | 710 | 80 |
| 実13 | $\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Nd}_{0.025}\text{Br}_{0.025}$ | 470 | 75 | 210 | 70 |
| 実14 | $\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Tm}_{0.025}\text{Br}_{0.025}$ | 470 | 70 | 200 | 80 |
| 実15 | $\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{In}_{0.025}\text{Br}_{0.025}$ | 470 | 45 | 120 | 75 |
| 実16 | $\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Bi}_{0.025}\text{Br}_{0.025}$ | 470 | 40 | 110 | 70 |
| 実17 | $\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Sn}_{0.025}\text{Br}_{0.025}$ | 470 | 45 | 110 | 80 |
| 実18 | $\text{Sr}_{0.395}\text{Ba}_{1.8}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.025}\text{Br}_{0.025}$ | 470 | 45 | 230 | 90 |
| 実19 | $\text{Sr}_{1.995}\text{Mg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 470 | 525 | 1330 | 80 |
| 実20 | $\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_{1.96}\text{Ge}_{0.04}\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 470 | 330 | 1200 | 80 |
| 実21 | $\text{Sr}_{1.995}\text{Mg}_{0.97}\text{Cd}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.03}$ | 470 | 420 | 920 | 75 |
| 実22 | $\text{Sr}_{1.995}\text{Mg}_{0.97}\text{Be}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 470 | 395 | 900 | 80 |

表3

| | 化学組成式 | 発光ピーク (nm) | 残光特性 | | グローピーク (°C) |
|-----|---|---------------|------|------|----------------|
| | | | 5分後 | 60分後 | |
| 実23 | $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}$ | 460 | 40 | 150 | 80 |
| 実24 | $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.05}$ | 460 | 300 | 800 | 90 |
| 実25 | $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Br}_{0.03}$ | 460 | 250 | 750 | 95 |
| 実26 | $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{F}_{0.025}$ | 460 | 300 | 750 | 85 |
| 実27 | $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.05}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 460 | 280 | 700 | 90 |
| 実28 | $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.05}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 460 | 250 | 600 | 80 |
| 実29 | $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Nd}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 460 | 230 | 700 | 95 |
| 実30 | $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Tm}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 460 | 75 | 185 | 90 |
| 実31 | $\text{Sr}_{2.97}\text{Ca}_{0.9}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{In}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 460 | 70 | 175 | 95 |

表4

| | 化学組成式 | 発光ピーク (nm) | 残光特性 | | グローピーク (°C) |
|-----|---|---------------|------|------|----------------|
| | | | 5分後 | 60分後 | |
| 実32 | $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Bi}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 460 | 50 | 120 | 85 |
| 実33 | $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Sn}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 460 | 85 | 210 | 90 |
| 実34 | $\text{Sr}_{2.97}\text{Mg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 460 | 100 | 260 | 90 |
| 実35 | $\text{Sr}_{2.97}\text{Mg}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 460 | 60 | 150 | 85 |
| 実36 | $\text{Sr}_{2.97}\text{Mg}_{0.9}\text{Be}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$ | 460 | 50 | 125 | 90 |
| 実37 | $\text{Sr}_{2.97}\text{Mg}_{1.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.03}$ | 460 | 43 | 115 | 80 |
| 比1 | $\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.005}$ | 470 | 3 | 0 | 80 |
| 比2 | $\text{Sr}_{2.97}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.03}$ | 460 | 5 | 0 | 90 |
| 比3 | $\text{ZnS}:\text{Cu}$ | 516 | 100 | 100 | 120 |

請求の範囲

1. Eu付活珪酸塩蓄光性蛍光体において、組成式 $m(\text{Sr}_{1-a}\text{M}^1_a)\text{O}\cdot n(\text{Mg}_{1-b}\text{M}^2_b)\text{O}\cdot 2(\text{Si}_{1-c}\text{Ge}_c)\text{O}_2:\text{Eu}_x\text{Ln}_y$ で表され、式中 M^1 はCa及びBaから選択された一種以上の元素、 M^2 はBe、Zn及びCdから選択された一種以上の元素、共付活剤LnはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、B、Al、Ga、In、Tl、Sb、Bi、As、P、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Cr及びMnから選択された一種以上の元素を示し、式中a、b、c、m、n、x及びyは下記の範囲にあり、かつ、前記蛍光体はF、Cl、Br及びIから選択された一種以上のハロゲン元素を、 $1\times 10^{-5}\sim 1\times 10^{-1}\text{g}\cdot\text{atm}/\text{母体1モル}$ の範囲で含有することを特徴とする蓄光性蛍光体。

$$0 \leq a \leq 0.8$$

$$0 \leq b \leq 0.2$$

$$0 \leq c \leq 0.2$$

$$1.5 \leq m \leq 3.5$$

$$0.5 \leq n \leq 1.5$$

$$1\times 10^{-5} \leq x \leq 1\times 10^{-1}$$

$$1\times 10^{-5} \leq y \leq 1\times 10^{-1}$$

2. 前記m値が $1.7 \leq m \leq 3.3$ なる条件を満たすことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の蓄光性蛍光体。

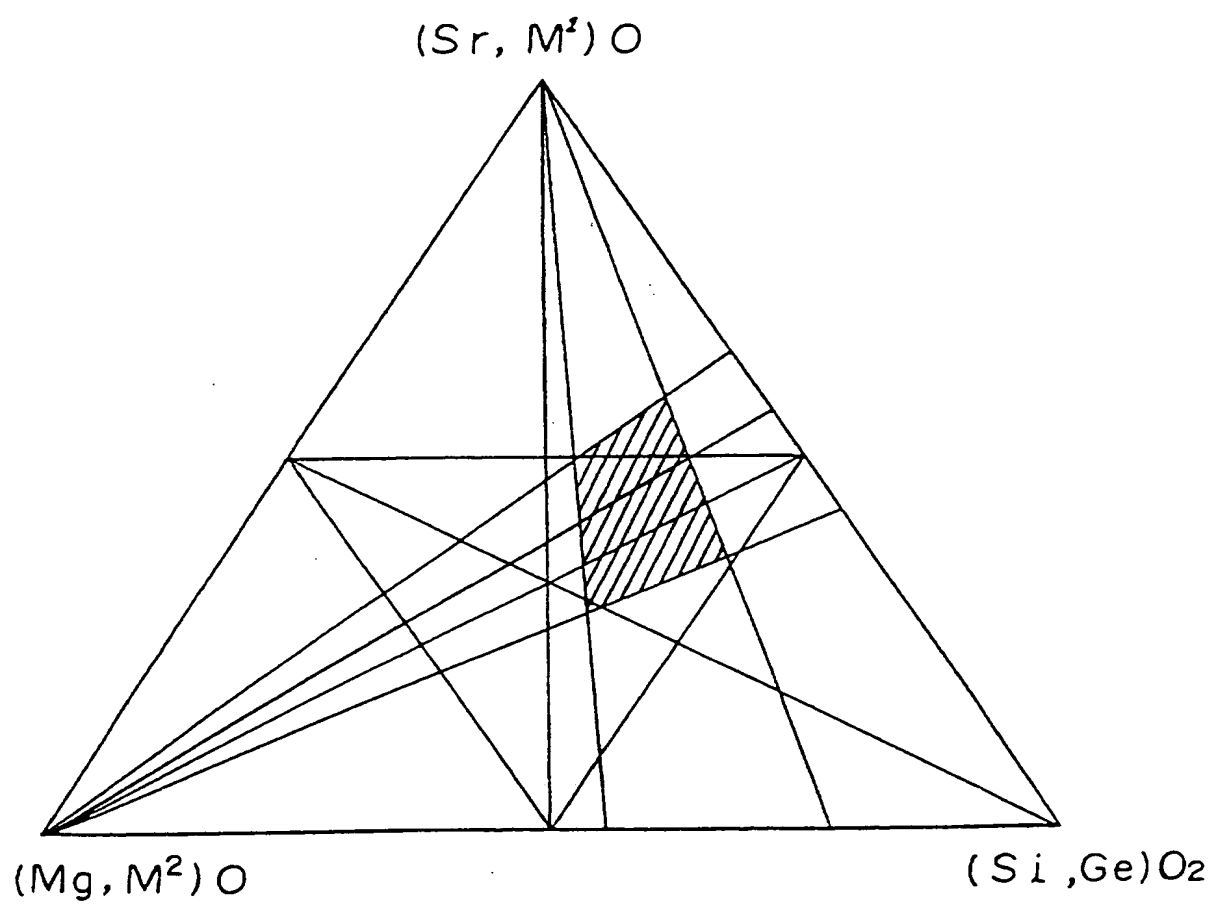
3. 前記共付活剤LnがDy、Nd、Tm、Sn、In及びBiから選択された一種以上の元素であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第2項記載の蓄光性蛍光体。

4. 140～450nmの範囲の紫外線及び/又は可視光による

励起後加熱昇温するときに、少なくとも室温以上において熱蛍光を呈することを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の蓄光性蛍光体。

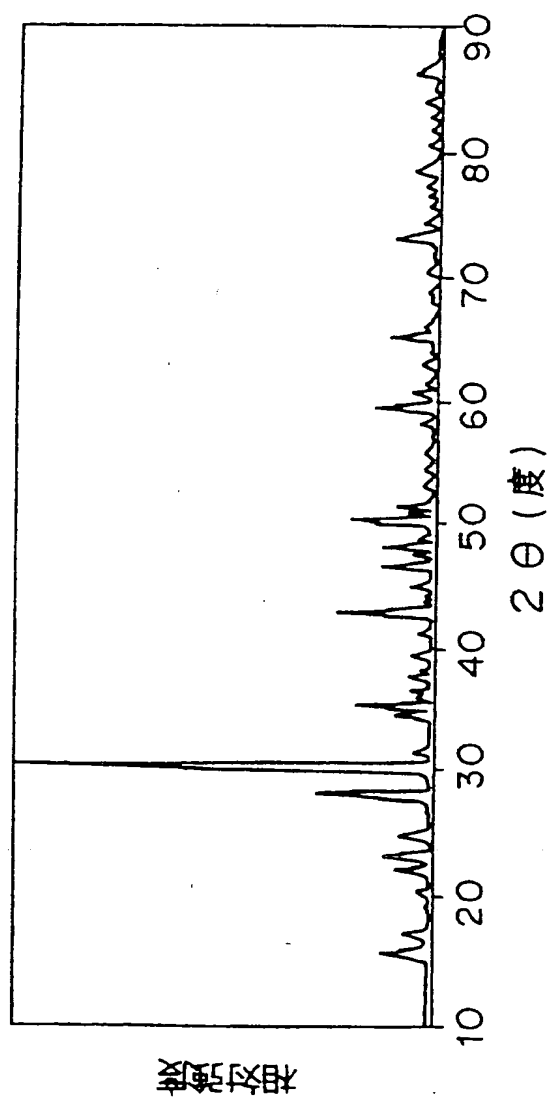
1/11

第 1 図



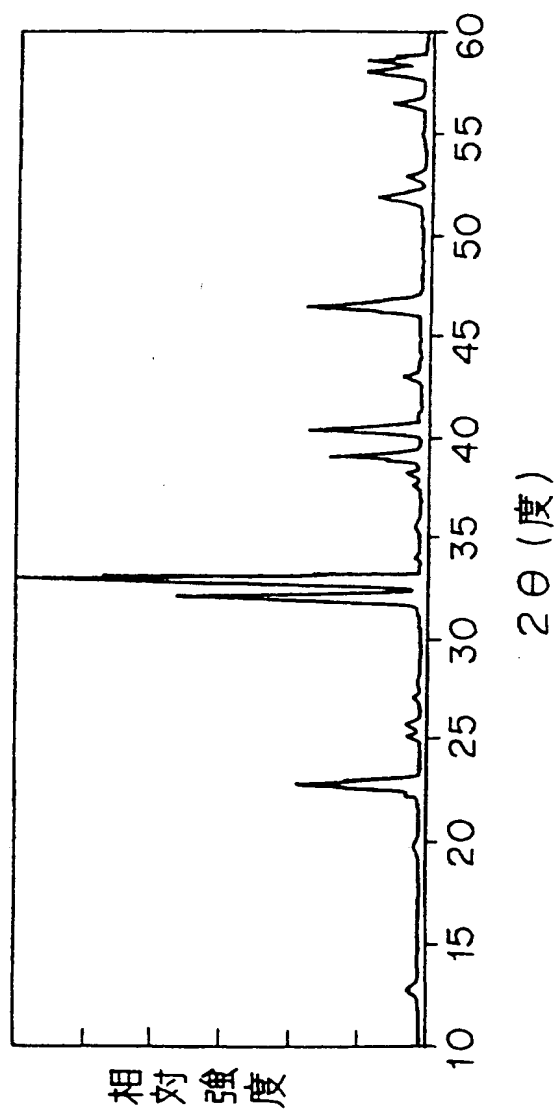
2/11

第 2 図



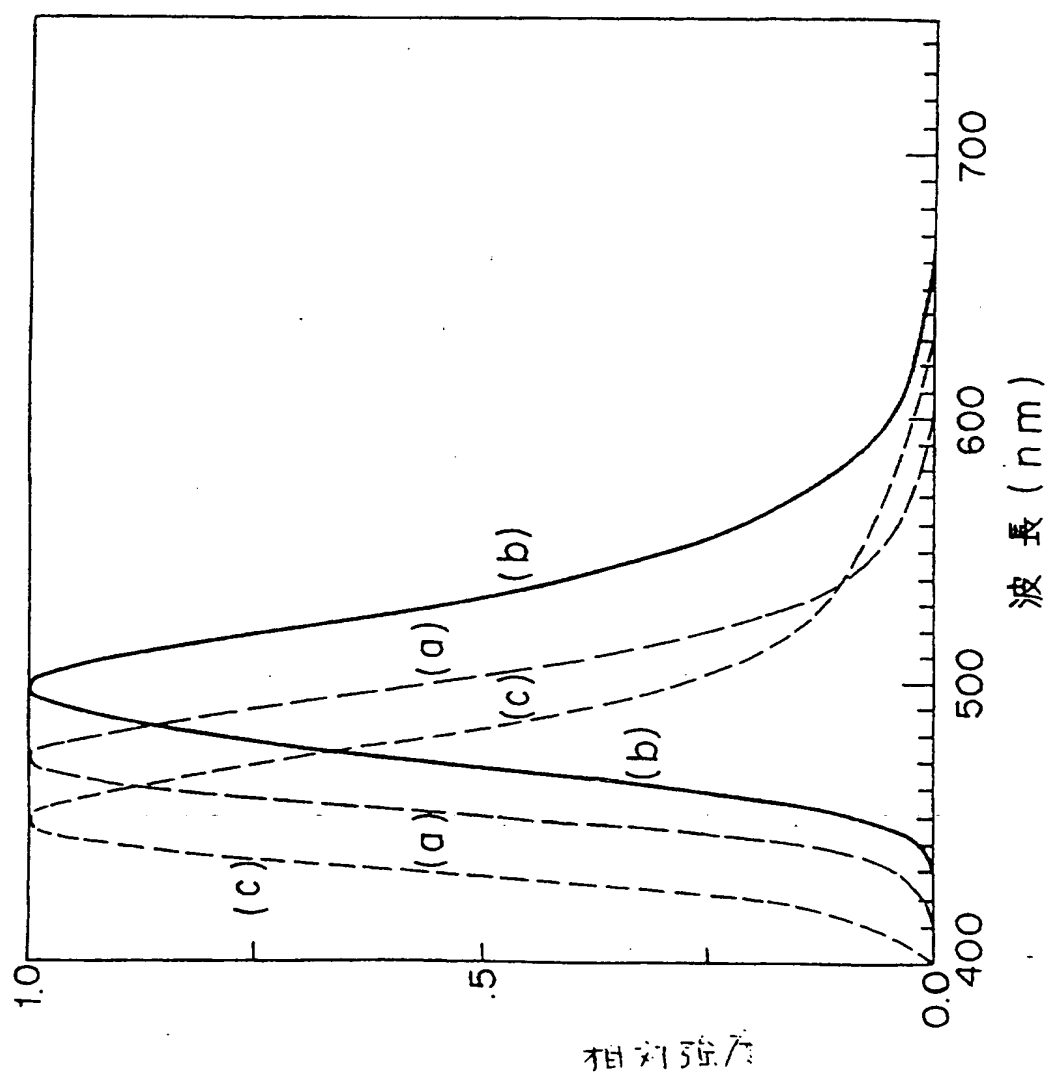
3/11

第 3 図



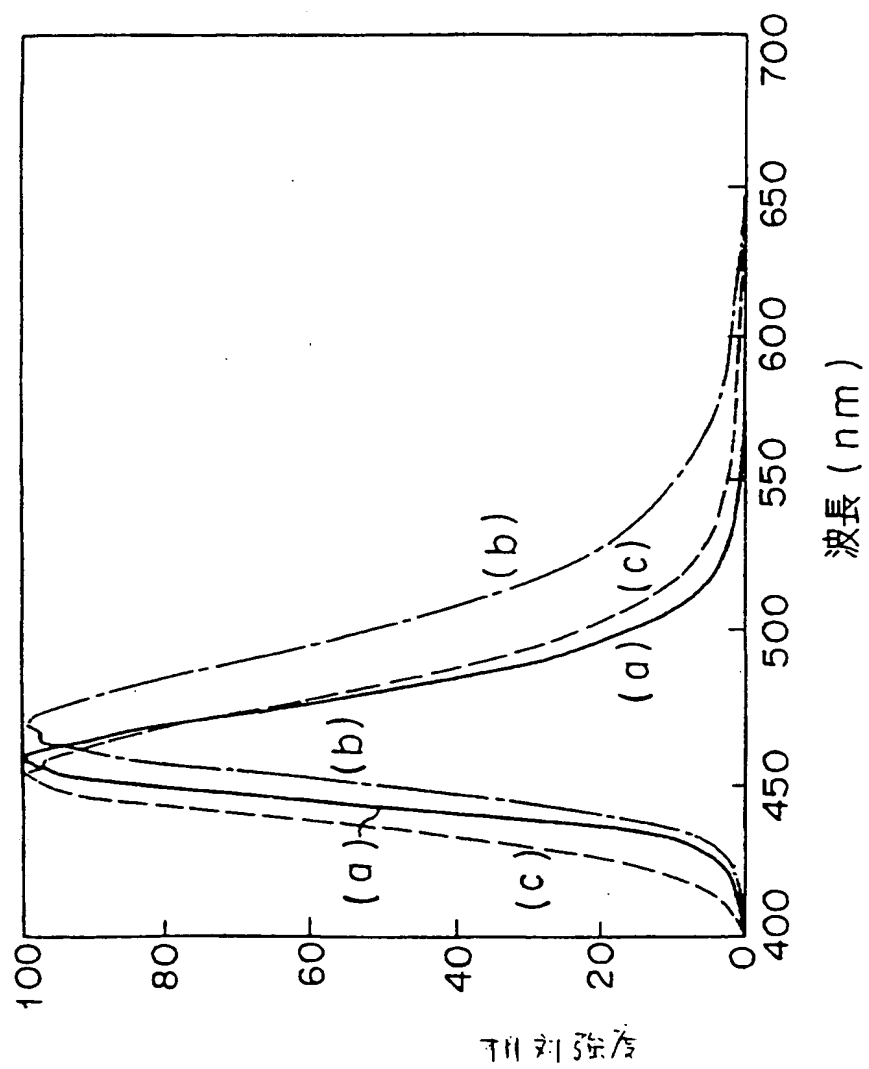
4/11

第 4 図



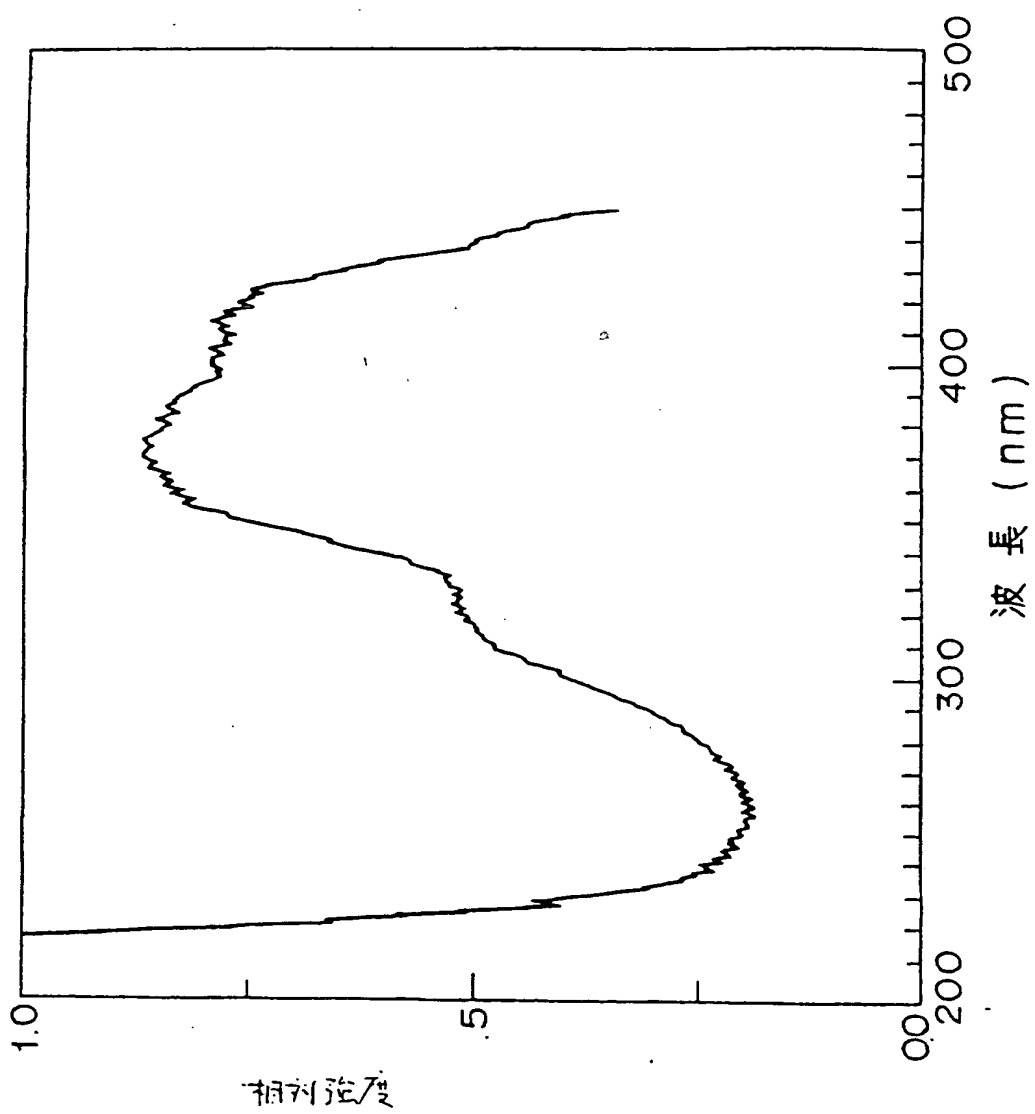
5/11

第 5 図



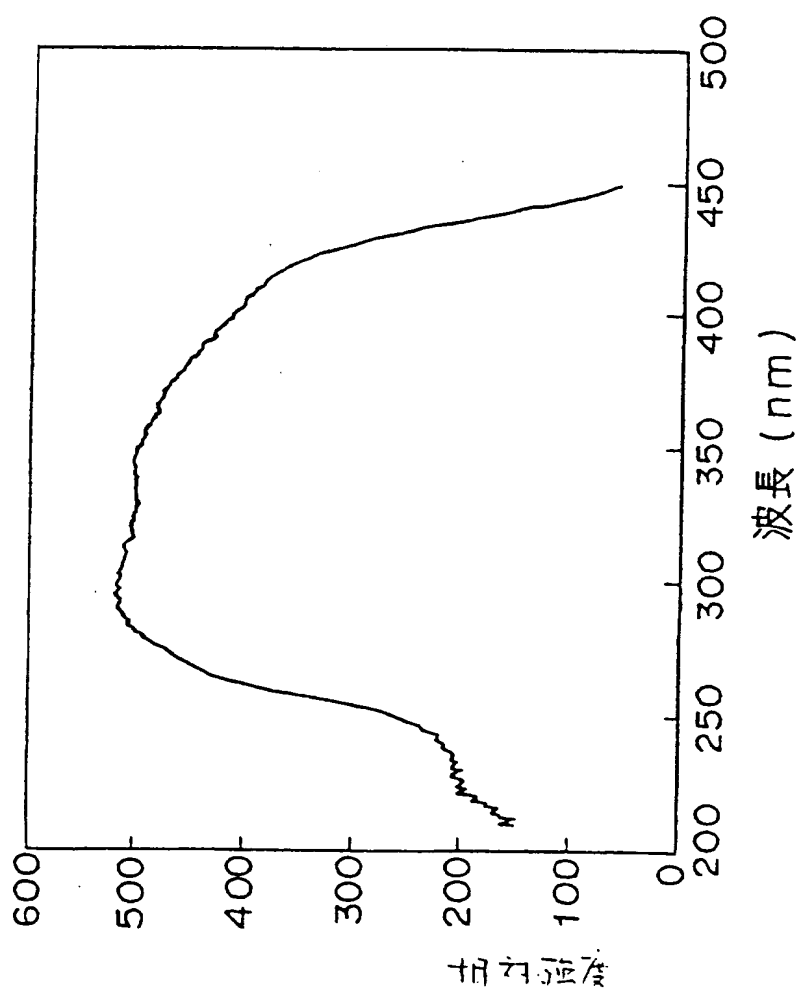
6/11

第 6 図



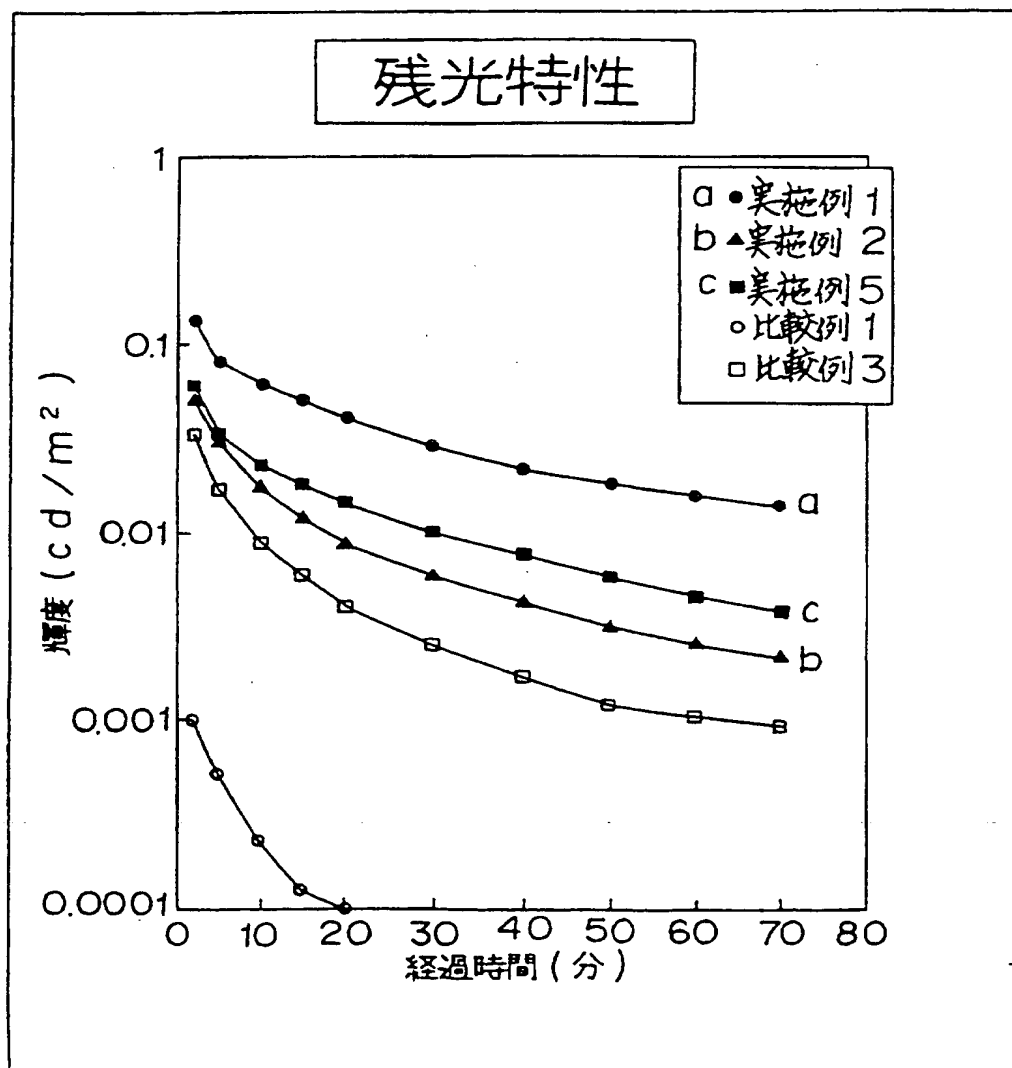
7/11

第 7 図



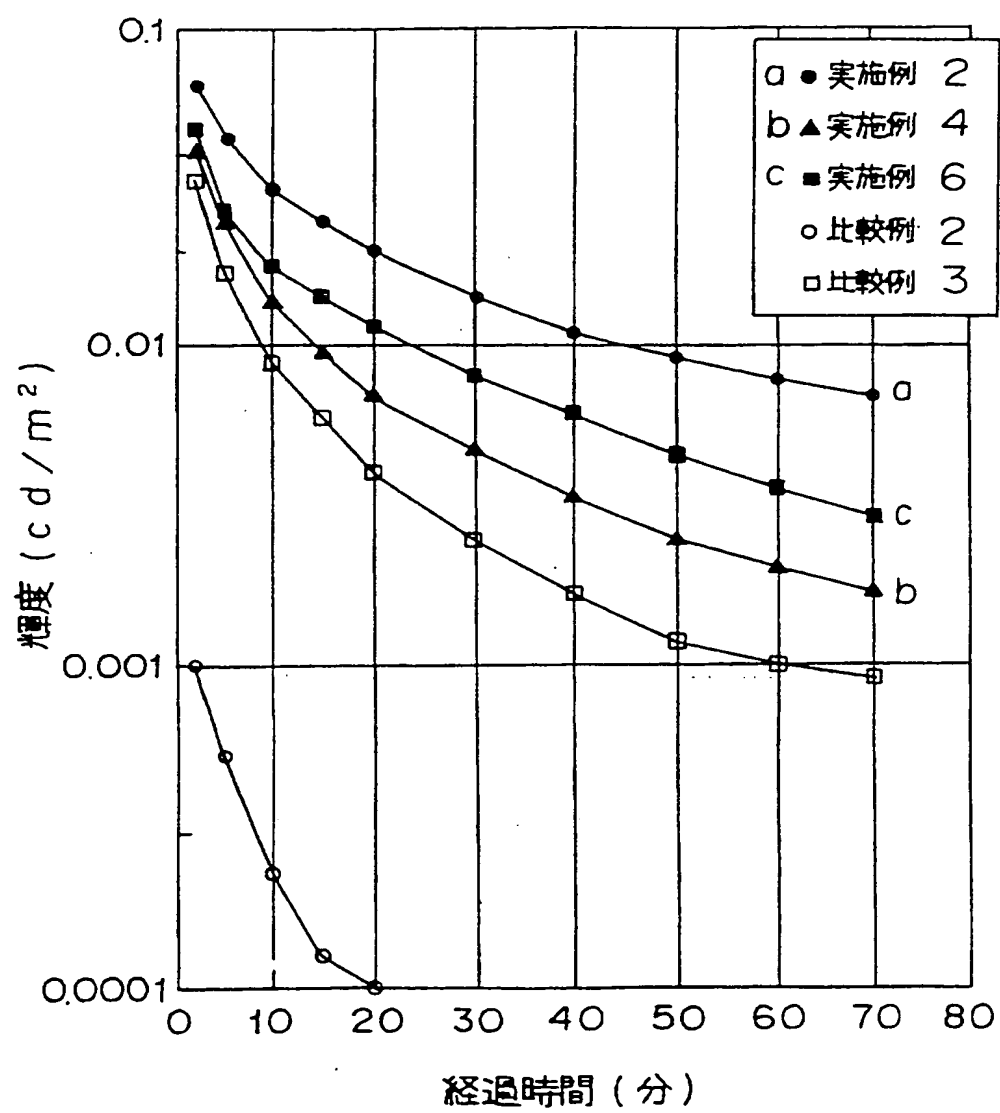
8/11

第 8 図



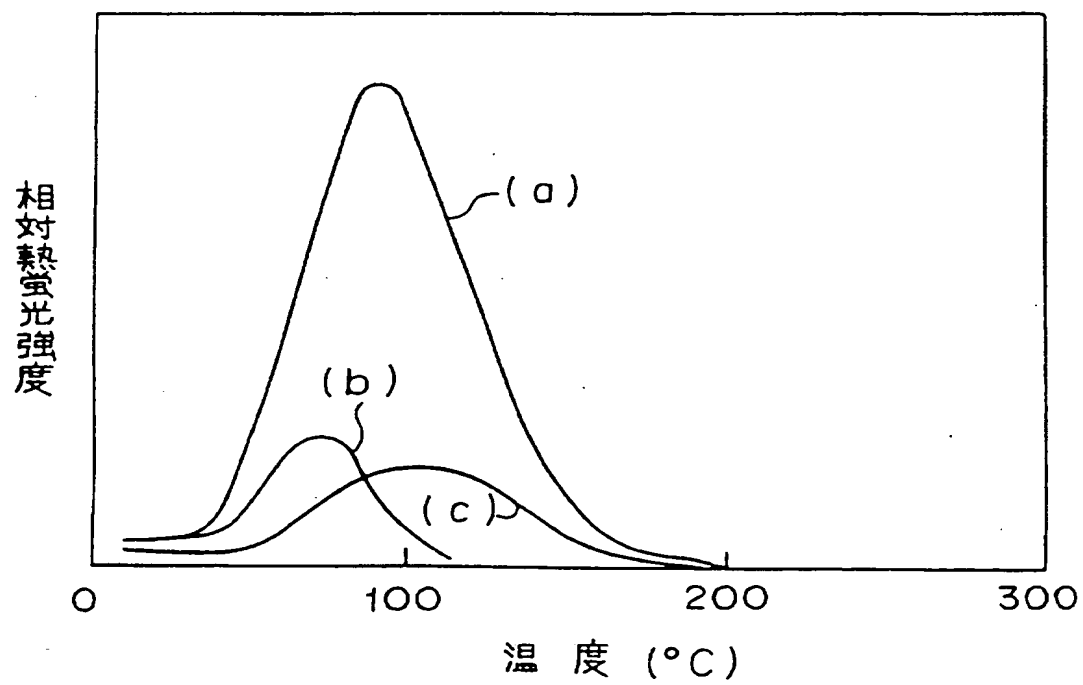
9/11

第 9 圖



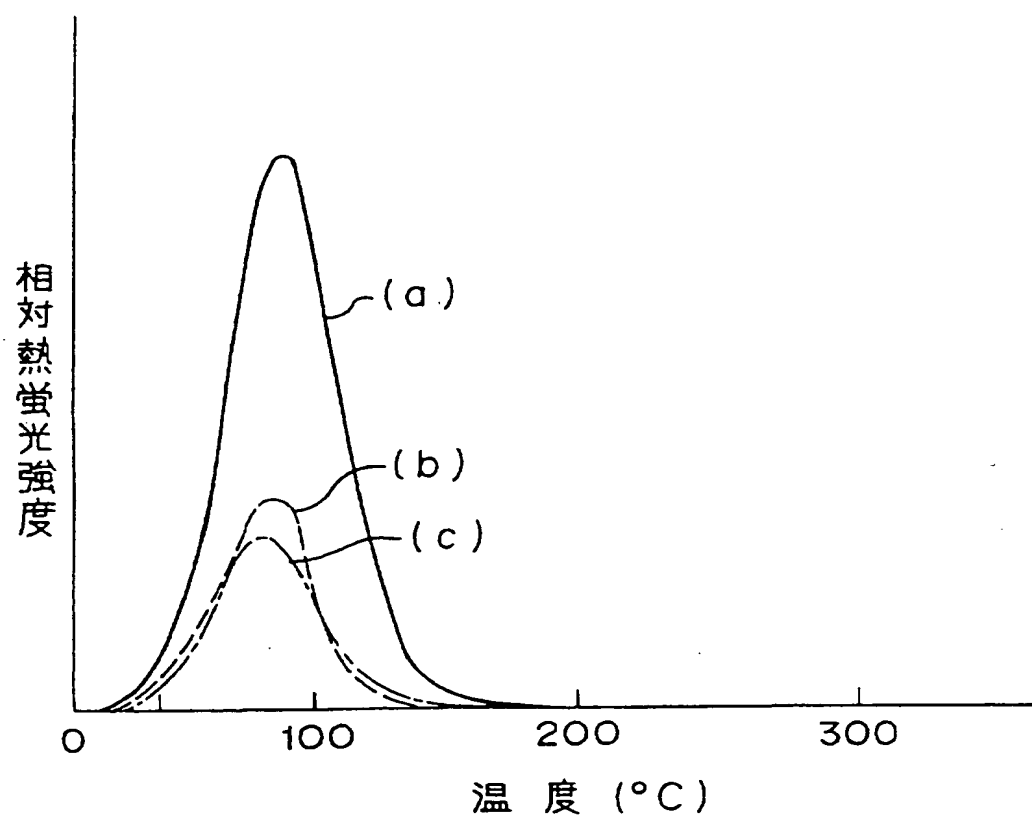
10/11

第 10 図



11/11

第 11 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09K11/59, 11/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C09K11/59, 11/61, 11/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 7-11250, A (Nemoto & Co., Ltd.), January 13, 1995 (13. 01. 95), Claim & EP, 622440, A1 & US, 5424006, A & CN, 1095748, A | 1 - 4 |
| P, A | JP, 8-127772, A (Nemoto & Co., Ltd.), May 21, 1996 (21. 05. 96), Claim & EP, 710709, A1 | 1 - 4 |
| P, A | JP, 8-73845, A (Nichia Chemical K.K.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claim (Family: none) | 1 - 4 |
| A | JP, 50-49177, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) | 1 - 4 |
| A | JP, 50-49178, A (Toshiba Corporation), May 1, 1975 (01. 05. 75), Claim (Family: none) | 1 - 4 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 21, 1996 (21. 10. 96)

Date of mailing of the international search report

October 29, 1996 (29. 10. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02149

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 48-37714, B1 (N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken), November 13, 1973 (13. 11. 73), Claim & DE, 1802060, A1 & FR, 1590046, A5 & GB, 1205298, A | 1 - 4 |
| A | JP, 48-37715, B1 (N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken), November 13, 1973 (13. 11. 73), Claim & DE, 1801486, A1 & FR, 1603626, A5 & GB, 1205319, A | 1 - 4 |
| A | JP, 49-38434, B1 (Silvania Electric Products Inc.), October 17, 1974 (17. 10. 74), Claim & GB, 1199541, A & US, 3544482, A | 1 - 4 |
| A | JP, 51-119690, A (Mitsubishi Electric Corp.), October 20, 1976 (20. 10. 76), Claim (Family: none) | 1 - 4 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁴ C 09 K 11/59, 11/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁴ C 09 K 11/59, 11/61, 11/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | J P, 7-11250, A (根本特殊化学株式会社), 13. 1月. 1995 (13. 01. 95), 特許請求の範囲 & E P, 622440, A1 & U S, 5424006, A & C N, 1095748, A | 1-4 |
| P, A | J P, 8-127772, A (根本特殊化学株式会社), 21. 5月. 1996 (21. 05. 96), 特許請求の範囲 & E P, 710709, A1 | 1-4 |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 10. 96

国際調査報告の発送日

29.10.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4 H

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3444

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| P, A | JP, 8-73845, A (日亜化学工業株式会社), 19. 3月. 1996 (19. 03. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-4 |
| A | JP, 50-49177, A (東京芝浦電気株式会社), 1. 5月. 1975 (01. 05. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-4 |
| A | JP, 50-49178, A (東京芝浦電気株式会社), 1. 5月. 1975 (01. 05. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-4 |
| A | JP, 48-37714, B1 (エヌ・ピー・ワイアップ・ス・フルーイランベ・ソフア・リケン), 13. 11月. 1973 (13. 11. 73), 特許請求の範囲 &DE, 1802060, A1 &FR, 1590046, A5 &GB, 1205298, A | 1-4 |
| A | JP, 48-37715, B1 (エヌ・ピー・ワイアップ・ス・フルーイランベ・ソフア・リケン), 13. 11月. 1973 (13. 11. 73), 特許請求の範囲 &DE, 1801486, A1 &FR, 1603626, A5 &GB, 1205319, A | 1-4 |
| A | JP, 49-38434, B1 (シムハ・ニア・エレクトロニクス・プロダクツ・インコーポレーテッド), 17. 10月. 1974 (17. 10. 74), 特許請求の範囲 &GB, 1199541, A &US, 3544482, A | 1-4 |
| A | JP, 51-119690, A (三菱電機株式会社), 20. 10月. 1976 (20. 10. 76), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-4 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.